

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭62-109872

⑯ Int.Cl.

C 09 D 11/00

識別記号

府内整理番号

⑯ 公開 昭和62年(1987)5月21日

11/16

101
PSZ
PTC
PTZ
105

A-7016-4J
B-7016-4J
C-7016-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 水性インク組成物

⑰ 特願 昭60-248947

⑰ 出願 昭60(1985)11月8日

⑰ 発明者 島田 勝	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 発明者 村上 格二	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 発明者 有賀 保	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 発明者 上村 浩之	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 発明者 永井 希世文	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 出願人 株式会社リコー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 代理人 弁理士 小松 秀岳	外1名	

8月 稲田

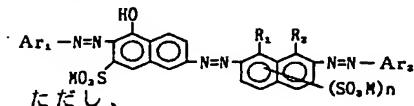
1. 発明の名称

水性インク組成物

2. 特許請求の範囲

下記一般式で表わされる水溶性染料を少なくとも一種含有することを特徴とする水性インク組成物。

一般式



R₁ : 水酸基、アミノ基、

R₂ : R₁ が水酸基のときはアミノ基、

R₁ がアミノ基のときは水酸基、

Ar₁、Ar₂ : 未置換または置換フェニル基、

置換ナフチル基、

M : 水素、ナトリウム、カリウム、リチウム、有機アミン等のカチオン、

n = 1 または 2 を示す。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、印刷用、筆記具用、記録計用、スタンプ用として好適な水性インク組成物に関するものであり、特にインクジェット印刷用として優れた性能を有する黒色水性インク組成物に関する。

従来の技術

インクジェット記録をする場合、長時間にわたって良好な記録を行なうためには、使用するインクの性質が以下の条件を満たすことが必要である。

- 1) 液滴発生方法や液滴飛翔方向制御方法に応じたインク物性として、インクの粘度、表面張力、比電導度、密度が適正範囲にあること。
- 2) 長期間保存、長期間使用あるいは記録中止中に化学変化などにより析出が生じたり、インク物性値が変化しないこと。
- 3) 記録された画像が十分にコントラストが高く、鮮明であること。

4) 印字画像の乾燥が早いこと。

以上の条件を満足させるためには、インクに使用する染料の分子吸光係数が十分に高いこと、染料の水および湿润剤に対する溶解度が十分に高いことが必要である。

更に、フルカラー・プリンター等に用いられるインクには

5) 純度に優れた色調を示すこと。また、

6) 記録された画像はいうまでもなく、耐水性、耐光性、耐摩耗性に優れ、ニジミのない鮮明画像でなければならない。

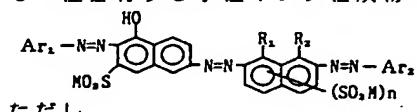
以上のような要求を満足するために、これまでに、インクジェット記録用インクとして幾多の提案がなされているが、上記諸条件のすべてを充分に満足するものは未だに得られていない。

上記諸条件はインクの成分、特に染料によって影響を受けるものである。したがって、これらの条件を満足するような染料が開発されることが待たれていた。

本発明の目的は、このような従来の欠点を解決したインクジェット記録用黒色水性インクを提供することにあり、特に、噴射特性が優れて、目詰まりがなく、画像の耐水性、耐光性に優れた黒色水性インクを提供することにある。

構成

本発明者は、上記目的を達成するためには特定の染料を用いると十分な効果を得られることを見出したものであり、その構成は、下記一般式で表わされる水溶性染料を少なくとも一種含有する水性インク組成物である。



ただし、

R₁ : 水酸基、アミノ基、

R₂ : R₁ が水酸基のときはアミノ基、

R₁ がアミノ基のときは水酸基、

Ar₁、Ar₂ : 未置換または置換フェニル基、

置換ナフチル基、

通常、水性インク組成物は、基本的には染料および湿润剤といわれる多価アルコールまたはそのエーテル類と水とから構成され、必要に応じてさらに防カビ剤等の添加剤を含有するものである。

ところで、黒色水性インクにおいて染料としては、従来、例えばC.I.ダイレクトブラック-4、-17、-19、-32、-38、-51、-75、-112、-154等あるいはC.I.アシッドブラック-1、-2、-7、-24、-28、-94等の直接染料や酸性染料が用いられている。

しかし、これらの染料のうち、直接染料は溶解性が悪いために、その含有濃度を大にして画像濃度、コントラストを充分に上げることができない。

また、酸性染料は溶解性は良いが、画像の耐水性が特に劣るために、特殊な加工紙を使用しなければならないという問題がある。

目的

M : 水素、ナトリウム、カリウム、リチウム、有機アミン等のカチオン、

n = 1 または 2 を示す。

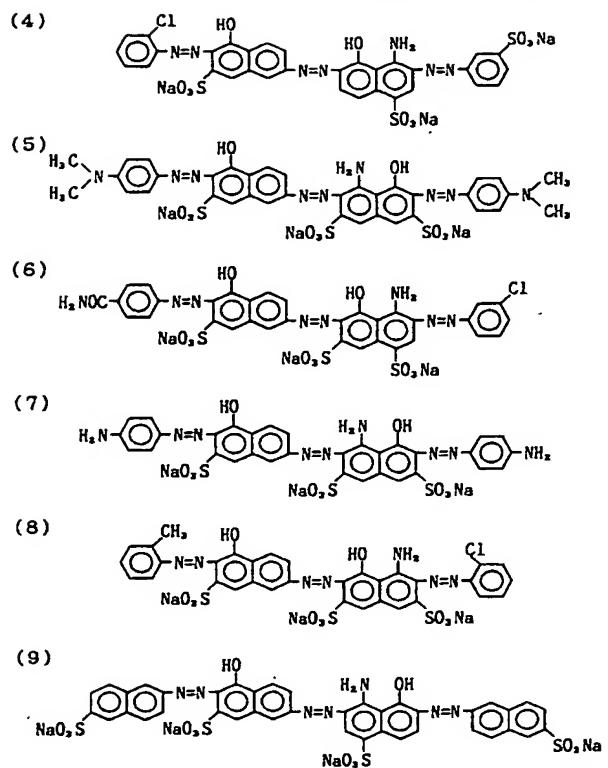
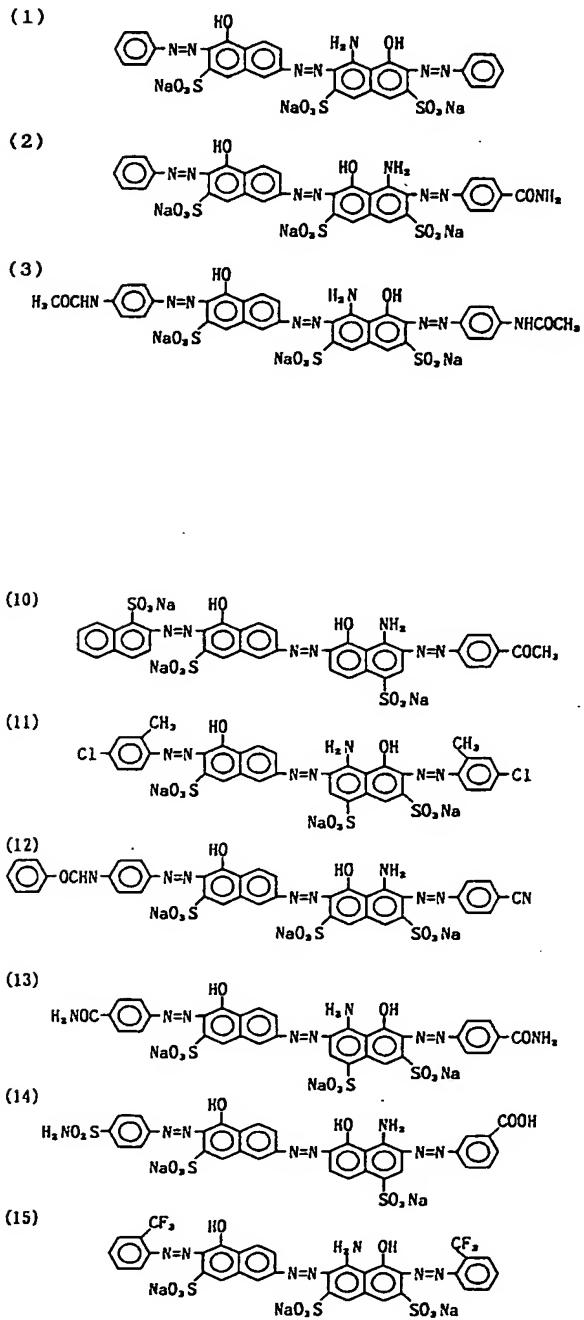
上記一般式で表わされる染料の含有量は、インク 100重量部に対して、0.5~20重量部、好ましくは 1.5~6 重量部が適当である。

0.5重量部未満であると、着色剤としての効力が薄く、得られる画像の色調は不十分となり、また20重量部を越える場合には長時間経過するうちに析出物が生じてインクジェット記録が円滑に行なわれなくなる傾向がある。

更に、色調を一層純黒色にするために、本発明の染料と共に他の赤色染料や黄色染料を併用することができる。併用できる染料としては赤色染料ではC.I.ダイレクトレッド-1、-9、-11、-37、-62、-75、-83、-99、-220、-227 やC.I.アシッドレッド-87、-92、-94、-115、-131、-154、-186、-254 等が、黄色染料としては、C.I.ダイレクトイエロー-12、-27、-33、

-39、-50、-58、-85、-86、-88、
-100、-110 や C.I. アシッドイエロー-7、
-17、-23、-29、-42、-99 等が挙げられる。

以下、この発明で用いられる染料の具体例を示す。



これらの染料は容易に合成することができる。例えば、具体例(1)で示される染料は、J酸をジアゾ化してpH 4~5でH酸とカップリングした後、さらに2倍モルのアニリンをジアゾ化してアルカリ性でカップリングすれば青色の染料が得られる。

また、上記具体例(2)で示される染料の合成は、最初にp-アミノベンズアミドをジアゾ化してpH 4~5でH酸とカップリングする。次にアニリンのジアゾ化物とアルカリ性でカップリングしたJ酸を逆法でジアゾ化し、先のモノアゾ体とアルカリ性でカップリングすることにより青黒色の染料が得られる。

本発明のインクは溶媒成分として水を用いるものであるが、インクの物性の調整、乾燥防止、染料の溶解性の向上等の目的で下記の水溶性有機溶媒と水とを混合して使用することもできる。たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピ

レンクリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレンクリコールモノエチルエーテル、エチレンクリコールモノアチルエーテル、ジエチレンクリコールモノメチルエーテル、ジエチレンクリコールモノエチルエーテル、ジエチレンクリコールモノアチルエーテル、トリエチレンクリコールモノメチルエーテル、トリエチレンクリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類、その他、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルホルムアミド、トリエタノールアミン等である。

これらの具体例の中で特に好ましいのは、ジエチレンクリコール、ポリエチレンクリコール 200~600、トリエチレンクリコール、エチレンクリコール、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドンであり、これらを用いることによって、染料の高い溶解性と水分の蒸発防止効果があり、その結果、インクジェッ

どのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などがあげられる。

比電気伝導度調整剤としては、例えば、塩化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩、トリエタノールアミンなどの水溶性アミンなどがある。

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロオキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがある。

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムニトライド、四硝酸ベンタエリスリトール、ジシクロヘキシリアンモニウムニトライドなどがある。

トノズルの目詰まりを防止できる。

インク中の上記水溶性有機溶媒の含有量は、インク全重量に対して 5~80% の範囲で使用できるが、粘性、乾燥性等を考えて 10~40% の範囲で用いるのが好ましい。

本発明のインクには、上記染料、溶剤の他に、従来から知られている染料および添加剤を加えることもできる。

防腐、防黴剤としては、デヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ビリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ベンタクロロフェノールナトリウム等が用いられる。

pH 調整剤としては、調合されるインクに悪影響をおよぼさずに、インクの pH を 9.0 ~ 11.0 の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。

その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムな

その他目的に応じて、水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などを添加することができる。

以下、実施例および比較例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の % はすべて重量 % である。

実施例 1

下記の組成物を約 50°C に加热して攪拌溶解した後、孔径 0.22 μm のテフロンフィルターで通過することによってインクを作製した。

該インクの物性は第 1 表に示すとおりである。

実施例 (2) の染料	3.0%
ジエチレンクリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

下記の組成よりなる材料を用いる以外は実施例 1 と同様にして実施例 2~5、および比

較例1～3のインクを作製した。

実施例2

具体例(3)の染料	2.1%
C.I.ダイレクトイエロー-85	0.9%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

実施例3

具体例(8)の染料	3.0%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

実施例4

具体例(12)の染料	2.0%
C.I.ダイレクトイエロー-85	0.6%
C.I.ダイレクトレッド227	0.4%
トリエチレングリコール	10.0%
2,2'-チオジエタノール	10.0%

比較例2

染料(C.I.ダイレクトブラック51)	3.0%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

比較例3

染料(C.I.アシッドブラック28)	3.0%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

安息香酸ナトリウム	0.2%
水	76.8%

実施例5	2.0%
具体例(13)の染料	2.0%
C.I.ダイレクトイエロー-88	0.7%
C.I.ダイレクトレッド227	0.3%
ポリエチレングリコール200	5.0%
トリエチレングリコール	
モノメチルエーテル	15.0%

実施例5	0.2%
安息香酸ナトリウム	0.2%
水	76.8%
比較例1	
染料(C.I.ダイレクトブラック32)	3.0%
ジエチレングリコール	15.0%
グリセリン	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
水	76.9%

第1表 インクの物性

	pH (25°C)	粘度(CP) (25°C)	表面張力(25°C) (dyne/cm)	* ¹ 耐水性 褪色率(%)	* ² 耐光性 褪色率(%)
実施例1	9.9	1.98	54.0	5.8	2.9
* 2	9.8	1.92	52.5	6.5	3.3
* 3	10.2	2.01	52.8	4.4	3.2
* 4	9.8	1.95	53.6	6.0	3.8
* 5	9.8	2.00	53.5	5.2	3.2
比較例1	9.8	3.50	48.2	6.2	7.0
* 2	10.2	2.82	52.0	7.6	3.7
* 3	10.0	1.95	52.5	38.0	9.5

*¹ インクを純水で染料濃度 1wt%に希釈して、上質紙にドクターブレードで塗布し、1日風乾してサンプルを作製した。このサンプルを30℃の水に1分間浸漬した後の濃度をマクベス濃度計で測定し、浸漬前の濃度と比較した。

褪色率 = (浸漬前 - 浸漬後の濃度) × 100 / 浸漬前の濃度

*² *¹と同様にして作成したサンプルを3時間フェードメータ(カーボンアーチ灯、63°C)にかけ、*¹と同じ方法で褪色率を求めた。

上記インキについて実用性の評価試験をした結果は下記のとおりであった。

(I) 実施例1のインク組成物について、4つの項目について評価試験を行った。その結果を以下に示す。

1) 画像鮮明性および画像の乾燥性：

内径30μmのノズルから粒子周波数1100kHzの条件で市販の上質紙上にインクをジェット記録したところ、ニジミのない鮮明な黒色画像が得られた。記録物の乾燥時間は常温常湿で10秒以内であった。

2) 保存性：

インクをガラス容器に密閉し、-20°Cで1カ月間、4°Cで1カ月間、20°Cで1年間、及び90°Cで1週間、夫々保存したが、析出は認められなかった。またインク物性や色調についても変化は認められなかった。

3) 噴射安定性：

前記1)のジェット記録を1000時間連続して行なったが、ノズルに目詰まりや噴射方向の変化なく、安定した記録を行なえた。

4) 噴射応答性：

前記1)に従ってジェット記録を行なった後、常温常湿で1カ月間、及び40°C、30%RHで1週間夫々放置し、ついで再び1)のジェット記録を行なったが、前記3)と

同様、安定した記録が行なえた。

(Ⅱ) 実施例2～5のインクについて実施例1と同じく噴射応答性をテストしたところ実施例1と同様に良好な結果が得られた。これに対して比較例1～3の場合は、常温常湿で1週間、および40°C、30%RHで3日間放置したところ、各々ノズルの部分的目詰まりが生じてインクの噴射方向が著しく不安定となり、ジェット記録は不可能であった。

効 果

以上、説明したように、本発明のインクはその物性がジェット記録に適している外に、長時間の保存に耐え鮮明な画像を書き、画像の乾燥も早く、かつ、その堅牢性も高いという優れた性質をもっている。

特許出願人 株式会社リコ一

代理人 弁理士 小松秀岳

代理人 弁理士 旭宏